

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 586 961 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93113546.1**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A61K 7/42, A61K 7/00,  
A61K 31/415**

(22) Anmeldetag: **25.08.93**

(30) Priorität: **09.09.92 DE 4230076**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.03.94 Patentblatt 94/11**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE**

(71) Anmelder: **Beiersdorf Aktiengesellschaft  
Unnastrasse 48  
D-20245 Hamburg(DE)**

(72) Erfinder: **Stäb, Franz, Dr.  
Bäckerstrasse 3  
D-21379 Echem(DE)  
Erfinder: Sauer mann, Gerhard, Dr.  
Hambrook 14  
D-24649 Wiemersdorf(DE)  
Erfinder: Uhlmann, Beate, Dr.  
Passborghöhe 11  
D-22453 Hamburg(DE)**

(54) **Kosmetische und dermatologische Formulierungen mit einem wirksamen Gehalt an  
cis-Urocaninsäure.**

(57) Die Verwendung einer wirksamen Menge an cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans, gegebenenfalls in einem geeigneten galenischen Träger, für kosmetische und/oder dermatologische Zwecke, die Verwendung eines wirksamen Gehaltes von cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans in kosmetischen und dermatologischen Formulierungen, sowie die Verwendung eines Gemisches von cis- und trans-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans in kosmetischen und dermatologischen Formulierungen, wobei gewährleistet sein muß, daß wenigstens die cis-Urocaninsäure in einer wirksamen Konzentration vorliegt.

EP 0 586 961 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Lichtschutzmittel, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzmittel, sowie kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Lichtschutzmittel enthaltend. Insbesondere betrifft die Erfindung auch Hautreinigungsprodukte, solche Lichtschutzmittel enthaltend.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutz gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich um Derivate des 3-Benzylidenamphers, der 4-Aminobenzoessäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Zum Schutz gegen die Strahlen des UVA-Bereichs werden daher gewisse Derivate des Dibenzoylmethans verwendet, deren Photostabilität (Int. J. Cosm. Science 10, 53 (1988)) nicht in ausreichendem Maße gegeben ist.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, beispielsweise Hydroxyradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse eingreifen vermögen.

Um diesen Reaktionen vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.

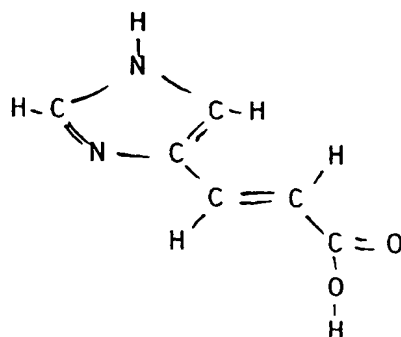
Die teilweise vorstehend genannten Verbindungen, welche als Lichtschutzmittel für kosmetische und dermatologische Lichtschutzformulierungen eingesetzt werden, zeichnen sich an sich durch gute Lichtschutzwirkung aus. Sie haben jedoch den Nachteil, daß es bisweilen schwierig ist, sie in befriedigender Weise solchen Formulierungen einzuverleiben. Ferner sind diese Verbindungen reine UV-Absorber und als Radikalfänger ungeeignet.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in Lichtschutzformulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Es ist auch bekannt, trans-Urocaninsäure (auch trans-Urocansäure, E-Urocaninsäure, E-Urocansäure, trans-(4-Imidazolyl)acrylsäure oder E-4-Imidazolylacrylsäure genannt) als Lichtschutzmittel einzusetzen.

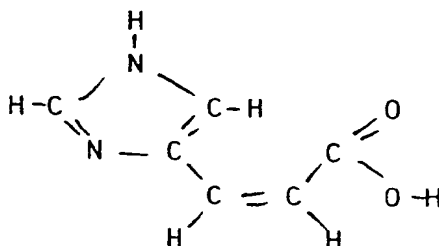
Beispiele finden sich in den japanischen Offenlegungsschriften JP-Kokai-Sho-54/027562, JP-Kokai-Sho-63/051318 und JP-Kokai-Sho-56/063965, bzw. in den dazugehörigen Auslegeschriften.

Wenn von Urocaninsäure im Zusammenhange mit kosmetischem oder dermatologischem Lichtschutz die Rede war, war immer trans-Urocaninsäure gemeint, selbst, wenn die trans-Konfiguration nicht ausdrücklich bezeichnet war. trans-Urocaninsäure ist durch folgende Strukturformel gekennzeichnet:



Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vor auszusehen, daß Kosmetische und dermatologische Lichtschutzformulierungen mit einem wirksamen Gehalt an cis-Urocaninsäure den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

cis-Urocaninsäure (auch cis-Urocansäure, Z-Urocaninsäure, Z-Urocansäure, trans-(4-Imidazolyl)acrylsäure oder Z-4-Imidazolylacrylsäure genannt) ist durch folgende Strukturformel gekennzeichnet:



Sie hat die Summenformel  $C_6H_6N_2O_2$  und die Molekularmasse 138,12. cis-Urocaninsäure entsteht beispielsweise durch UV-Bestrahlung des trans-Isomeren, welches in der menschlichen Haut und auch im Schweiß vorkommt.

Es war insofern erstaunlich, daß cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel wirksam sein würde, da ihr Absorptionsmaximum in vitro zwischen 270 und 280 nm liegt, also deutlich außerhalb des für den kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutz interessanten Bereiches.

Es hat sich aber herausgestellt, daß cis-Urocaninsäure in vivo, d.h., auf der menschlichen Haut, eine Verschiebung des Absorptionsmaximums erleidet. Auf der Haut liegt das stärkste Absorptionsmaximum bei etwa 303 - 308 nm, ein weiteres, allerdings deutlich schwächeres Absorptionsmaximum liegt bei etwa 290 nm. Der Bereich stärkster Absorption, welcher das stärkste Absorptionsmaximum einschließt, reicht von etwa 295 - 335 nm, wobei über den gesamten Wellenlängenbereich von etwa 300 - 320 nm die Absorption der cis-Urocaninsäure auf der Haut mindestens so stark ist wie die stärksten Absorptionsmaxima der trans-Urocaninsäure, bei gleicher Konzentration.

Im wesentlichen kann die cis-Urocaninsäure folglich als UVB-Absorber angesehen werden, obwohl sie auch noch im UVA-Bereich in nennenswertem Maße absorbiert.

Es war nicht vorherzusehen gewesen, daß die cis-Urocaninsäure oder die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an cis-Urocaninsäure

- besser gegen Schädigung durch UV-Strahlung schützen
- besser als Antioxidans wirken
- besser als Radikalfänger wirken
- besser die Bindung von schädlichen Photoprodukten an Lipide, DNS und Proteine verhindern

würden als die Zubereitungen des Standes der Technik. Ferner war nicht vorherzusehen gewesen, daß die cis-Urocaninsäure oder die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an cis-Urocaninsäure

- für die Anwendung genügend hohe Stabilität aufweisen

- zu hautverträglichen Produkten führen
- nicht in die hauteigene Mikroorganismenflora eingreifen
- sogar in waschaktiven Zubereitungen wie Shampoos und Duschzubereitungen usw. verfügbar und wirksam sein
- 5 - die Hautfeuchtigkeit steigern und
- das Auswaschen der hauteigenen Urocaninsäure kompensieren würden.

Ferner war überraschend, daß cis-Urocaninsäure auch als Antioxidans bei auf der menschlichen Haut relevanten photochemischen Oxidationsprozessen wirksam sein würde. Die antioxidative physiologische Wirkung der cis-Urocaninsäure - welche vermutlich auf deren Eigenschaft als Radikalfänger zurückzuführen ist - war bisher nicht bekannt.

Zwar ist aus der DE-OS 41 21 030 bekannt, cis-Urocaninsäure in dermatologische Formulierungen zu geben, welche mancherlei Wirkung zeitigen, darunter antipsoriatische, antiallergische und dergleichen. Dieses Dokument legt jedoch an keiner Stelle die vorteilhaften Eigenschaften der cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und Radikalfänger auch nur nahe.

Die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen sowie die cis-Urocaninsäure, die als UV-Absorber, insbesondere UVB-Absorber wirkt, dienen vorzugsweise zum Schutz der Haut und der Haare gegen UV-Strahlen, insbesondere UVB-Strahlen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, an cis-Urocaninsäure.

Allerdings wird auf die entsprechenden Verordnungen der einzelnen Staaten hingewiesen, welche im Einzelfalle Höchstwerte für Wirkstoffkonzentrationen festsetzen. In Deutschland ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Höchstkonzentration an Urocaninsäure (cis- und trans-Isomer zusammengekommen) auf 2,0 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beschränkt.

Bei Formulierungen mit einer cis-Urocaninsäurekonzentration von 2,0 Gew.-% welche keine weiteren Lichtschutzmittel enthalten, sind Lichtschutzfaktoren in der Größenordnung von 2,5 bis 3,5 erreichbar.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese zusätzlich mindestens einen UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen können in verschiedenen Formen vorliegen, wie sie z.B. üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen eingesetzt werden. So können sie z.B. eine Lösung, eine Emulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), oder eine multiple Emulsionen, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift oder auch ein Aerosol darstellen.

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, cis-Urocaninsäure in wäßrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Sofern die kosmetische oder dermatologische Zubereitung eine Lösung oder Lotion darstellt, können als Lösungsmittel verwendet werden:

- Wasser oder wäßrige Lösungen
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether

und analoge Produkte.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet. Bei alkoholischen Lösungsmitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Emulsionen gemäß der Erfindung z.B. in Form einer Sonnenschutzcreme oder einer Sonnenschutzmilch sind bevorzugt und enthalten z.B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Feste Stifte gemäß der Erfindung enthalten z.B. natürliche oder synthetische Wachse, Fettalkohole oder Fettsäureester. Bevorzugt werden Lippenpflegestifte.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische Desodorantien sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die vorliegende Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haut enthalten Verbindungen der Formel I z.B. in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 1 Gew.-% bis 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Bevorzugt können sie außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, -4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Als wasserlösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Kombination eines erfindungsgemäßen UVA-Filters mit einem UVB-Filter bzw. eine erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitung, welche auch einen UVB-Filter enthält.

Es kann auch von Vorteil sein, cis-Urocaninsäure mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-

Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an cis-Urocaninsäure können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampooierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampooierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Föhnen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einen Haarlack oder um Dauerwellmittel. Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Emulgatoren, Verdickungsmittel, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I im wässrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen.

Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z.B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampooierung, zwischen zwei Shampooierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z.B. um wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, bevorzugt nicht-ionische oder kationische oberflächenaktive Substanzen, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann. Diese kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können auch Aerosole mit den üblicherweise dafür verwendeten Hilfsmitteln darstellen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Föhnen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wässrige, alkoholische oder wässrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoter Polymer oder auch Gemische derselben, sowie cis-Urocaninsäure in wirksamer Konzentration. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z.B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

Kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß der Erfindung enthalten, können als Emulsionen vorliegen, die vom nicht-ionischen oder anionischen Typ sind. Nicht-ionische Emulsionen enthalten neben Wasser Öle oder Fettalkohole, die beispielsweise auch polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein können, oder auch Gemische aus den beiden organischen Komponenten. Diese Emulsionen enthalten gegebenenfalls kationische oberflächenaktive Substanzen.

Kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare können als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt an cis-Urocaninsäure und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z.B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginate, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglykolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z.B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

Vorzugsweise beträgt die Menge der cis-Urocaninsäure in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor UVA-Strahlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein kosmetisches Mittel, welches eine wirksame Konzentration an cis-Urocaninsäure enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt, sowie die Verwendung dieser Verbindungen insbesondere für diese Zwecke.

Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Schutz farbloser oder gefärbter kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen gegen UV-Strahlen, insbesondere UVB-Strahlen, sowie diese Zubereitungen, bei denen es sich z.B. um vorstehend genannte Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare, insbesondere um Haarfärbemittel, Haarlacke, Shampooierungsmittel, Farbsampooierungsmittel, um Schminkprodukte wie z.B. Nagellacke, Lippenstifte, Teintgrundlagen, Wasch- und Duschzubereitungen, Cremes zur Behandlung der Haut oder um sämtliche anderen kosmetischen Mittel handelt, deren Bestandteile Stabilitätsprobleme aufgrund von Licht bei der Lagerung mit sich bringen können, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen Mittel einen wirksamen Gehalt an cis-Urocaninsäure aufweisen.

Vorzugsweise beträgt die Menge an cis-Urocaninsäure in diesen Zubereitungen 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise cis-Urocaninsäure in kosmetische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. UCS bedeutet dabei stets cis-Urocaninsäure. Die Beispiele 1 - 18 verkörpern vorteilhafte Zubereitungen, welche cis-Urocaninsäure als einzige gegen UV-Strahlung aktive Substanz enthalten, die restlichen Beispiele stellen Kombinationen von cis-Urocaninsäure mit anderen vor UV-Strahlung schützenden Substanzen dar.

#### Beispiel 1

Wäßrige Zubereitung (Gesichtswasser)	
	Gew.-%
PEG-40-hydrogenated Castor Oil	0,811
Dipropylenglycol	2,534
PEG-8	1,521
Na <sub>3</sub> EDTA	0,253
Polymer JR 125	0,025
UCS	0,750
Wasser VES	ad 100,000

#### Beispiel 2

Wäßrige Zusammensetzung	
	Gew.-%
Polyfettsäureester (Cetiol HE)	16,000
PPG-3-Myristylether (Witconol APM)	1,000
Propylenglycol	3,000
Glycerin	40,000
UCS	0,500
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 3**

5

10

Hydrogel (Polyacrylatgel)	
	Gew.-%
Acrylsäurepolymerisat (Carbopol 934)	1,000
Tris(hydroxymethylamino)methan (Tris)	1,000
Glycerin	2,000
Propylenglycol	2,000
UCS	0,050
Wasser VES	ad 100,000

15

**Beispiel 4**

20

25

30

Hochwasserhaltige Zubereitung (sehr weich)	
	Gew.-%
Ceteareth (Cremophor A 25)	0,100
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	0,400
Vaseline, DAB 9	12,500
Mineralöl, DAB 9	11,000
Ceteareth-6-stearylalkohol (Cremophor A6)	6,000
UCS	0,020
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 5**

35

40

Hochwasserhaltige Zubereitung (weich)	
	Gew.-%
Ceteareth-25 (Cremophor A25)	1,500
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	8,500
UCS	0,250
Wasser VES	ad 100,000

45

**Beispiel 6**

50

55

Hochwasserhaltige Zubereitung (weich)	
	Gew.-%
Ceteareth-25 (Cremophor A25)	2,000
Cetearylalcohol (Lanette O)	8,000
Vaseline, DAB 9	10,000
Mineralöl, DAB 9	10,000
UCS	0,100
Wasser VES	ad 100,000



**Beispiel 7**

5

10

Hochwasserhaltige Zubereitung (mittelfest)	
	Gew.-%
Ceteareth-25	3,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	17,000
UCS	0,175
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 8**

15

20

25

30

Dün nflüssige Lotion	
	Gew.-%
Ceteareth-25 (Cremophor A25)	1,000
Ceteareth-6-stearylalcohol (Cremophor A6)	1,000
Glycerin-mono-distearat (Tegin normal)	2,000
Cetylalcohol	1,000
Isopropylmyristat	1,450
Glycerin	1,000
Polyvinylpyrrolidon	0,500
UCS	0,125
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 9**

35

40

45

50

55

Dickflüssige Lotion	
	Gew.-%
Ceteareth 25 (Cremophor A25)	2,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	5,000
Propylenglycol	3,000
Polyvinylpyrrolidon	0,500
UCS	0,300
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 10**

W/O-Crème	
	Gew.-%
Glycerinsorbitanfettsäureester (Arlacel 481)	6,000
Mikrokristallines Wachs (Lunacera M)	1,000
Neutralöl	3,000
Paraffinöl	19,000
Magnesiumstearat	1,000
Propylenglycol	3,700
Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )	0,700
UCS	1,000
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 11**

W/O-Emulsion	
	Gew.-%
Polyoxyethylen-Glycerin-Sorbitan-Fettsäureester (Arlacel 988)	3,600
Polyoxyethylen-Fettsäureester (Arlacel 989)	1,400
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	2,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )	0,700
UCS	1,250
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 12**

W/O-Lotion	
	Gew.-%
Glycerinsorbitanfettsäureester (Arlacel 481)	1,300
Polyoxyethylen-Fettsäureester (Arlacel 989)	3,700
Neutralöl (Miglyol)	6,000
Paraffinöl, DAB 9	14,000
Propylenglycol	3,800
Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )	0,700
UCS	0,060
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 13**

5

10

O/W-Emulsion	
	Gew.-%
PEG-100-Stearate (Arlacel 165)	5,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
UCS	0,325
Wasser VES	ad 100,000

15

**Beispiel 14**

20

25

O/W-Emulsion	
	Gew.-%
Polysorbate-60 (Tween 60)	3,000
Sorbitan Stearate (Arlacel 60)	2,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
UCS	0,035
Wasser VES	ad 100,000

30

**Beispiel 15**

35

40

45

50

55

Kationenaktive Emulsion	
	Gew.-%
Distearyldimethylammoniumchlorid (Genamin DS AC)	5,000
Vaseline, DAB 9	5,000
Isopropylpalmitat	2,000
Cetylalcohol	1,000
Siliconöl	0,100
Propylparaben	0,100
Methylparaben	0,100
Glycerin	4,000
UCS	0,090
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 16**

Ionische Emulsion	
	Gew.-%
Natrium Cetearylsulfat (Emulgade F)	6,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
UCS	0,450
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 17**

Ionische O/W-Emulsion	
	Gew.-%
Stearinsäure	5,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
Triethanolamin	1,000
UCS	0,080
Wasser VES	ad 100,000

**Beispiel 18**

Sonnenöl	
UCS	30,0 g
3-(4'-Methylbenzyliden)campher, ("Eusolex 6300", Merck)	60,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	608,0 g
C <sub>2</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	152,0 g
Glycerinmonococoat, polyoxyethyliert mit 7 mol Ethylenoxid ("Cetiol HE", Henkel KGaA)	100,0 g
Ethanol	65,0 g
2-Octadodecanol	20,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Bestandteile des Sonnenöls werden miteinander vermischt und dabei gegebenenfalls auf 40 bis 50 °C zur Homogenisierung erwärmt.

**Beispiel 19**

5	Sonnengel	
	UCS	18,0 g
	2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin ("Uvinul" T-150, BASF)	25,0 g
	Isopropylmyristat	189,0 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	76,0 g
10	Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	304,0 g
	Capryl-/Caprinsäuretriglycerid ("Miglyol-Neutralöl", Dynamit-Nobel)	195,0 g
	"Bentone-38", Kronos-Titan	150,0 g
	Propylencarbonat	20,0 g
	Ethanol	23,0 g
15	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Mit den genannten Bestandteilen wird in üblicher Weise ein Sonnengel hergestellt.

**Beispiel 20**

20	Hydrogel	
	UCS	15,0 g
25	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, ("Eusolex 232", Merck)	27,0 g
	Allantoin	2,0 g
	Sorbit fl. ("Karion F", Merck)	22,0 g
	"Carbopol 934", B.F. Goodrich	15,0 g
30	Tris (hydroxymethyl)aminomethan	27,0 g
	Propylenglykol	10,0 g
	Ethanol	300,0 g
	Wasser	582,0 g
35	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Mit den genannten Bestandteilen wird in üblicher Weise ein Hydrogel hergestellt.

**Beispiel 21**

40	Öl-in-Wasser-Emulsion (Sonnencreme)	
	UCS	20,0 g
45	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure ("Eusolex 232", Merck)	32,0 g
	Stearylalkohol, der mit 2 Mol Ethylenoxid oxyethyliert ist ("Brij 72", ICI)	30,0 g
	Stearylalkohol, der mit 21 Mol Ethylenoxid oxyethyliert ist ("Brij 721", ICI)	20,0 g
	Cetylstearylalkohol	25,0 g
	Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	64,0 g
50	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	16,0 g
	Propylenglykol	35,0 g
	Tris(hydroxymethyl)aminomethan	14,0 g
	Wasser	744,0 g
55	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Fettkörper werden auf 80 bis 85 °C erwärmt. Die wasserlöslichen Bestandteile, darunter die cis-Urocaninsäure, werden bei der gleichen Temperatur in Wasser gelöst, beide Phasen unter kräftigem Rühren miteinander vermischt, und unter mäßigerem Rühren läßt man abkühlen.

**Beispiel 22**

Öl-in-Wasser-Emulsion (Sonnencreme)		
5	UCS	33,0 g
	2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin ("Uvinul T-150", BASF)	18,0 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	47,0 g
10	Cetylstearylalkohol	30,0 g
	Gemisch aus Stearinsäuremono- und diester des Glycerins, sowie Stearinsäureester von Polyethylenoxid ("Arlacel 165", ICI)	50,0 g
	Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	185,0 g
15	Wasser	637,0 g
	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird entsprechend vorstehendem Beispiel zubereitet.

**Beispiel 23**

Wasser-in-Öl-Emulsion (Sonnenschutzmilch)		
25	UCS	20,0 g
	1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion ("Parsol 1789", Givaudan)	15,0 g
	4-Methoxyzimtsäure-2'-ethylhexylester, ("Parsol MCX", Givaudan)	35,0 g
	Ester gesättigter Fettsäuren mit Polyethylenoxid ("Arlacel 989", ICI)	37,0 g
30	Ester ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und Sorbitan ("Arlacel 481", ICI)	13,0 g
	Myristylalkohol, polyoxypropoxyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	160,0 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	40,0 g
	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	7,0 g
	Wasser	673,0 g
35	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird in der entsprechenden Weise hergestellt wie unter Beispiel 21 beschrieben.

**Beispiel 24**

Wasser-in-Öl-Emulsion (Sonnenschutzmilch)		
45	UCS	15,0 g
	4-Methoxyzimtsäure-2'-ethylhexylester, ("Parsol MCX", Givaudan)	15,0 g
	3-(4'-Methylbenzyliden)campher ("Eusolex 6300", Merck)	3,0 g
	Ester ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und ("Arlacel 481", ICI)	60,0 g
	Mikrowachs ("Lunacera 11", Fuller)	10,0 g
	Capryl-/Caprinsäuretriglycerid ("Miglyol-Neutralöl", Dynamit-Nobel)	20,0 g
50	Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	145,0 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	37,0 g
	Magnesiumstearat	10,0 g
	Propylenglykol	37,0 g
	Magnesium-Heptahydrat	7,0 g
55	Wasser	641,0 g
	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird in der entsprechenden Weise hergestellt wie unter Beispiel 21 beschrieben.

**Beispiel 25**

5	Wasser-in-Öl-Emulsion (Sonnenschutzmilch)	
	UCS	33,0 g
	4-Methoxyzimtsäure-2'-ethylhexylester ("Parsol MCX", Givaudan)	15,0 g
	3-(4'-Methylbenzyliden)campher ("Eusolex 6300", Merck)	3,0 g
	Ester ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und Sorbitan ("Arlacel 481", ICI)	60,0 g
10	Mikrowachs ("Lunacera 11", Fuller)	10,0 g
	Capryl-/Caprinsäuretriglycerid ("Miglyol-Neutralöl", Dynamit-Nobel)	20,0 g
	Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	119,0 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	30,0 g
	Magnesiumstearat	10,0 g
15	Propylenglykol	37,0 g
	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	7,0 g
	Wasser	656,0 g
	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

20 Die Emulsion wird in der gleichen Weise hergestellt wie unter Beispiel 21 beschrieben.

**Beispiel 26**

25	Kationische Emulsion zur Spülung der Haare	
	UCS	2,0 g
	Dimethyldistearylammoniumchlorid ("Arosorf TA 100", Rewo)	50,0 g
	Vaseline	50,0 g
30	Isopropylpalmitat	20,0 g
	Cetylalkohol	10,0 g
	Wasser	864,0 g
	Glycerin	4,0 g
35	Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Mit den angegebenen Bestandteilen wird in üblicher Weise eine Haarspülung hergestellt.

Zur Herstellung der kosmetischen Mittel wird die cis-Urocaninsäure in der wäßrigen Phase und der öllösliche UV-Filter in der Fettphase gelöst. In den vorstehenden Beispielen 22, 23, 25, 29 und 30 wird der  
 40 erfindungsgemäße öllösliche UV-Filter in der Fettphase gelöst und in den Beispielen 24, 26, 27, 28 und 31 die cis-Urocaninsäure in der Wasserphase.

**Patentansprüche**

- 45 1. Verwendung einer wirksamen Menge an cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans, gegebenenfalls in einem geeigneten galenischen Träger, für kosmetische und/oder dermatologische Zwecke.
- 50 2. Verwendung eines wirksamen Gehaltes von cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans in kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen.
3. Verwendung eines Gemisches von cis- und trans-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans in kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen, wobei gewährleistet sein muß, daß wenigstens die cis-Urocaninsäure in einer wirksamen Konzentration vorliegt.
- 55 4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen 0,01 bis 10 Gew.-% an cis-Urocaninsäure, vorzugsweise 0,1 - 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, enthalten sind.

5. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen in Form einer Lösung oder Lotion, Emulsion, eines ölig-alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Geles, als Stift oder als Aerosol vorliegen.
- 5 6. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen zusätzlich als Hilfsstoffe Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Mittel zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Mittel, Emulgatoren, weichmachende Mittel, anfeuchtende Mittel, feuchthaltende Mittel, Fette, Öle, Wachse, Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate enthalten.  
10
7. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen zusätzlich mindestens einen UVB-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment enthält.  
15
8. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der UVB-Filter ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-Benzylidencampher-Derivaten, 4-Aminobenzoessäure-Derivaten, Estern der Zimtsäure, Estern der Salicylsäure, Derivaten des Benzophenons, Estern der Benzalmalonsäure, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin, Salzen der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, Sulfonsäure-Derivaten von Benzophenonen und Sulfonsäure-Derivaten des 3-Benzylidencamp-  
20 hers.
9. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der UVA-Filter ein Derivat des Dibenzoylmethans, 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion ist.  
25
10. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen Pigmente auf der Basis von Titandioxid enthalten.
- 30 11. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen in Form eines Shampooierungsmittels, einer Wasch- oder Duschzubereitung, einer Lotion, eines Gels oder einer Emulsion zum Spülen, einer Frisier- oder Behandlungslotion oder einem entsprechenden Gel, einer Lotion oder einem Gel zum Föhnen oder zum Einlegen der Haare, als Haarlack, als Dauerwellbehandlungsmittel, als Mittel zur Entfärbung oder Färbung vorliegen.  
35
12. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen außerdem mindestens einen kosmetischen Hilfsstoff, ausgewählt aus oberflächenaktiven Mitteln, Verdickungsmitteln, Polymeren, Konservierungsmitteln, Schaumstabilisatoren, Elektrolyten, organischen Lösungsmitteln, Siliconderivaten, Ölen, Wachsen, Farbstoffen und Pig-  
40 menten, enthalten.
13. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen in Form eines gefärbten oder farblosen kosmetischen Mittels vorliegen, welches gegenüber Licht stabilisiert ist dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarbehandlungsmittel oder ein Schminkpro-  
45 dukt darstellt.
14. Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor UV-Strahlen, gekennzeichnet durch Aufbringen einer ausreichenden Menge eines kosmetischen Mittels, welches
  - eine wirksame Menge an cis-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans in kosmeti-  
50 schen und dermatologischen Formulierungen oder
  - ein Gemisch aus cis- und trans-Urocaninsäure als Lichtschutzmittel und/oder Antioxidans in kosmetischen und dermatologischen Formulierungen, wobei gewährleistet sein muß, daß wenigstens die cis-Urocaninsäure in einer wirksamen Menge vorliegt,  
55 enthält.





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 3546

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	S.T.N., Datenbank Lifferant, KARLSRUHE, DE Datenbank Chemical Abstracts, Band 92, n 185715 * zusammenfassung *	1,2	A61K7/42 A61K7/00 A61K31/415
X	EP-A-0 467 116 (BODE CHEMIE GMBH & CO.)  * Seite 12, Zeile 41 - Seite 13, Zeile 9; Ansprüche 1,2,6-9; Beispiele 1-17 *	1-6,11, 12,14	
A	S.T.N., Datenbank Lifferant, KARLSRUHE, DE Datenbank Chemical Abstracts, Band 116, n 230836 * zusammenfassung *	1,2	
A	WO-A-86 05783 (UNIVERSITE LOUIS PASTEUR) * Anspruch 1 *	1-14	
A	US-A-4 181 804 (MECCA) * Spalte 1, Zeile 61 - Zeile 64; Beispiele 1-3 *	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)  A61K
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. November 1993</b>	Prüfer <b>FISCHER, J</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (03/92) (PCT/03)

***This Page Blank (uspto)***